文 献

- (1) J.H. Westbrook : J. Electrochem. Soc., **103**(1956), 54.
- (2) E.R. Petly : J. Inst. Metals, **89**(1960), 343.
- (3) I.V. Gridneva, Yu.V. Milman and V.I. Trefilov : Phys. Status Solidi., **36**(1969), 59.
- (4) W.A. Rachinger and A.H. Cottrell : Acta Met., **4**(1956), 109.
- (5) U. Dehlinger : Z. Elektrochem., **41**(1935), 344.
- (6) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 105.
- (7) W.B. Pearson : *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals Alloys*, Pergamon Press Ltd, London, (1958), 369.
- (8) J.H. Westbrook : Trans. ASM, **45**(1953), 221.
- (9) Jorgen Larsen-Badse : Trans. JIM, **9**(1968), 312.
- (10) J.H. Westbrook : J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 369.
- (11) A. Lawley : *Intermetallic Compound*, Ed. by Westrook, John Wiley & Sons, (1960), 464.
- (12) G.E. Hollox and R.E. Smallman : J. Appl. Phys., **37**(1966), 818.
- (13) A.W. Vere and R.E. Smallman : Mater. Sci. Eng., **5**(1969), 279.
- (14) J. Bardeen : J. Appl. Phys., **11**(1940), 88.
- (15) J. M. Ziman : *Electron and Phonons*, Oxford University Press, London, (1960), 396.
- (16) L. Pauling : 化学結合論, 共立出版, (1962), 85.

Mn 基 Cl_b 型金属間化合物の磁性について*

渡 辺 清**

Kiyoshi Watanabe : Magnetic Properties of Mn Base Cl_b -Type Compounds.

The magnetic moments and magnetic transformation temperatures of Mn base Cl_b -type compounds have been investigated in relation to the neighbouring Mn atoms, Mn-Mn interatomic distances and valence electron numbers.

The results show that the magnetic interactions of these Cl_b -type compounds are dependent upon the kind of neighbouring Mn atoms. The variation of the Mn-Mn interatomic distance in stoichiometric Cl_b -type compounds can be ascribed to the variation of the Curie temperature rather than the saturation magnetic moment per Mn atom. For various Cl_b - and L_2 -type compounds, the valence electron number per atom and the ferromagnetic and paramagnetic Curie temperatures can be represented by a characteristic curve. The Curie temperatures of Cl_b -type compounds NiMnSb, PtMnSb and PdMnSb in equivalence per chemical equation decrease gradually with increasing Mn-Mn interatomic distance. With increasing Mn-Mn interatomic distance, the paramagnetic Curie temperatures of CuMnSb, PdMnTe and AuMnSb which are one valence higher than the aforementioned compounds increase gradually and the magnetic properties of these compounds change from antiferromagnetic to weakly ferromagnetic.

(Received October 3, 1974)

I. 緒 言

Cl_b 型は 2 元系合金にみられる Cl (螢石構造) 型を原型とする 3 元系金属間化合物特有⁽¹⁾の結晶構造で、この型の化合物⁽²⁾は従来多く見出されている。しかしこれら化合物のうち Mn 元素を含むものとしては NiMnSb⁽³⁾, CuMnSb⁽⁴⁾, PdMnSb⁽⁵⁾があったが、最近著者ら^{(6)~(11)}は新たに PtMnSb, AuMnSb, RhMnSb, PtMnSn, PdMnTe その他多くの化合物^{(12)~(13)}を見出した。これらの実験結果によれば、Mn-Mn 対の原子間距離は約 4.18~4.50 Å であって、強磁性金属 Fe, Co, Ni, 強磁性化合物および強磁性希土類元素のそれぞれの原子間距離は約 2.5 Å⁽¹⁴⁾, 2.7~3.2 Å⁽¹⁵⁾ および 3.45~3.62 Å⁽¹⁶⁾ と比較して非常に大きいが、

Mn 原子当りの磁気モーメントおよび Curie 温度 T_c は非常に高い値を示している。ついでこれら Cl_b 型化合物の Curie 温度以上の帯磁率の逆数が Curie-Weiss の法則に従っており、磁気モーメントは Mn に局在しているものと推定される。また CuMnSb および NiMnSb 化合物の中性子回折の実験結果によって磁気モーメントは Mn に局在^{(17)~(18)}していることが明かにされている。一方これら化合物の磁気相互作用の起因はまだ明らかにされておらず、従来類似性の高い L_2 型化合物⁽¹⁹⁾から類推して考察^{(20)~(21)}されているにすぎない。よって著者はこれら化合物の磁性を (1) Mn の隣接原子の種類と磁気モーメント、(2) Mn-Mn 対の原子間距離と磁気モーメントおよび磁気変態温

** 財団法人電気磁気材料研究所(The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Higashi 8-bancho, Sendai, 980 Japan)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 86 号

度, (3)価電子数と磁気相互作用の強さ, などについて検討し, これらの関係からこの化合物の磁気発生の機構を追求することにした.

II. 実験結果の整理ならびに考察

Fig. 1(a), (b)には $C1_b$ 型化合物および $L2_1$ 型化合物 (Heusler型合金) のうち PtMnSb, AuMnSb 化合物および Cu_2MnX 化合物の結晶構造が比較して示してある. これからわかるように, 両結晶構造型化合物の単位格子には $4b: (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ における第2元素の Mn 原子および $4d: (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ における第3元素の Sb あるいは X (X=Al, In あるいは Sn) 原子からなる約 $3.0\sim 3.2\text{ \AA}$ の原子間距離を有する副格子があり, さらにこれを囲む外側に大きな格子があって, それが $C1_b$ 型の場合には $4a: (000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ における4個の Pt あるいは Au 原子であり, $L2_1$ 型の場合には $4a$ および $4c: (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2})$ における8個の Cu 原子である. すなわち $C1_b$ 型化合物では $L2_1$ 型化合物の $4c$ 位置にある原子が欠けているだけで, 両結晶構造型は互いに類似している.

Fig. 1 $C1_b$ - and $L2_1$ -types crystal structures of the stoichiometric compounds: (a) PtMnSb, AuMnSb and (b) Cu_2MnX (X=Al, In, Sn)

Table 1 Mn-Mn interatomic distance and magnetic transformation temperature in the $C1_b$ -type compounds and $L2_1$ -type compounds (Heusler alloy).

Compound	Mn-Mn interatomic distance a (Å)	Saturation magnetic moment per Mn $n_B(\mu_B)$	Curie temperature T_c , Néel temperature T_N & Paramagnetic Curie temperature θ_p (°K)	Reference
$C1_b$ { PtMnSb PtMnSn AuMnSb PdMnTe NiMnSb PdMnSb CuMnSb	4.38 4.43 4.50 4.43 4.18 4.43 4.30	4.14 3.37 2.21 ($P_{eff}=5.28$) 3.85 3.95 3.9	$T_c=582$ $T_c=354$ $T_c=72, \theta_p=98$ $T_N=22, \theta_p=25$ $T_c=730$ $T_c=500$ $T_N=55, \theta_p=-160$	{ (6)~(12) (4) (22) (5) (22) (17) (23)
$L2_1$ { Cu_2MnAl Cu_2MnIn Cu_2MnSn	4.21 4.39 4.37	4.12 3.95 4.11	$T_c=603$ $T_c=506$ $T_c=(503)$	{ (24)

(P_{eff}): Paramagnetic effective magneton number.

Table 1には従来明かにされている多くの Mn 基の $C1_b$ 型と代表的な $L2_1$ 型 (Heusler 型合金) 化合物の Mn-Mn の原子間距離, Mn 1 原子当りの磁気モーメントおよび磁気変態温度が示してある. 表からわかるように, $C1_b$ 型化合物の Mn-Mn の原子間距離は $4.18\sim 4.50\text{ \AA}$ であって, Heusler 型合金の $4.21\sim 4.39\text{ \AA}$ と同程度であり, 磁気モーメントは $2.21\sim 4.14\mu_B$ および磁気変態温度は $22\sim 700^\circ\text{K}$ であって代表的な Heusler 型合金の場合とは異った強磁性あるいは反強磁性体である.

次にはこれらの実験結果に基づいて多くの化合物の磁気的性質を検討することにする.

1. Mn の隣接原子の種類について

一般に多くの Mn 系強磁性あるいは反強磁性化合物において, Mn 原子の磁気モーメントの影響を最も受けやすいと考えられるものは最隣接原子であって, その原子の種類や配位数が磁気相互作用に関係し, 化合物の種々の磁性に対して重要な役割を有するものと推定される.

まず $C1_b$ 型化合物の Mn の最隣接原子は化学式における第1元素であって, これらと Mn との距離はほぼ $2.7\text{ \AA}$ である. これら第1元素のうちいわゆる Hume-Rothery の法則⁽²⁵⁾で, 価電子 (伝導電子) を持たないとされている遷移元素の Pt, Pd, Ni によって構成されている5種類の化合物では, PdMnTe 化合物だけが反強磁性で, 他の4種類の化合物はいずれも強磁性となっている. また価電子数が1個とされている貴金属 Au および Cu を含む化合物では, AuMnSb が比較的弱い強磁性になっており, CuMnSb が反強磁性となっている. しかし同じ Cu 系でも $L2_1$ 型化合物 Cu_2MnX 系の3種類の化合物はいずれも強磁性になっており, 配位数が違えば磁性の種類も異なることがわかる. つぎに $C1_b$ 型化合物における第2隣接原子 Sb, Sn および Te と Mn 原子との距離はほぼ $3.1\text{ \AA}$ 程度であって, 最隣接原子より $0.4\text{ \AA}$ 程度大きくなっている. またこれら第2隣接原子の価電子数は最隣接原子の零

個あるいは1個に対して3~6個となっているが、さきに指摘しておいた反強磁性 PdMnTe 化合物の Te の価電子数が6個であって他の強磁性の場合より多くなっており、貴金属系の化合物と同様に全体の価電子数が多くなっている場合に反強磁性になるものと推察される。このような結果からこれら Cl_b 型化合物の磁気相互作用は Mn 原子と隣接する原子との原子間距離よりも、価電子数および Mn の隣接原子の配位数によって著しく影響されるものと推定される。なお価電子数と磁気相互作用との関係は3節において詳細な検討を行うことにする。

2. Mn-Mn 対の原子間距離について

Cl_b 型化合物における Mn-Mn 対の原子間距離と磁気モーメント、磁気変態温度については、(1)各化合物の固溶体範囲における 4b 位置にある Mn-Mn 対および組成のずれによって一部の Mn が a, d 位置を占めるために生ずる a~b, b~d の短い Mn-Mn 対などの原子間距離の場合、(2)第1, 第3元素の種類が異なる種々な化合物の大きな Mn-Mn 対の原子間距離の場合について検討する必要がある。

(1) Fig.2 には PtMnSb 化合物について Mn 原子の組成比と飽和磁気モーメント n_B , Curie 温度 T_c および格子定数 a との関係が示してある。図中、格子定数変化の見られる組成範囲は Cl_b 型の固溶体であり、その値から b~b の Mn-Mn 対の原子間距離は Mn 量の増加とともに 4.384 から 4.404 Å まで増加し、そのときの n_B および T_c はいずれも減少している。一方これら固溶体においては Mn 原子が過剰で、これらは Pt および Sb 原子の位置に入るため、Mn-Mn 対については新たに Fig.3 に示してあるような A, B の対(A=2.68 Å, B=3.10 Å)が存在するもの

Fig.2 Curie temperature(a), saturation magnetic moment and lattice parameter(b) of $\text{Pt}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_{1-x/2}$ as a function of x .

と考えられる。また Fig.2 の (b) により n_B の減少の割合がほぼ Mn 1 原子当り $4\mu_B$ 程度となっていることから最隣接原子対に存在する Mn は磁気モーメントを持たず非磁性的な状態になっているものと思われる。

つぎに Fig.4 には AuMnSb 化合物の固溶体範囲内で、Au 原子の組成比に対する Curie 温度および格子定数との関係が示してある。図中、固溶体範囲内での Mn-Mn 対の原子間距離は約 4.510 から 4.503 Å にわたって変化し、この組成内での T_c は化学量論比において最低となっており、これより Au 量が増加すると増加している。ここに $\text{Au}_{1.00}\text{Mn}_{1.00}\text{Sb}_{1.00}$ より Au 量の少ない場合には Mn が多くなっているため最隣接原子対に Mn をもつものと考えられる。これらの Mn については、Curie 温度が大きく変らないので磁気相互作用に関係しないが、格子定数の増加をともなうため Curie 温度がわずかに上昇しているものと考えられる。一方逆に Au 量が増加すると平均価電子数が減少するため、Au 量の増加の場合には格子定数の減少にともなう T_c の降下を上まわるほど価電子数の減少による強磁性相互作用が強まって T_c を激しく上昇させているものと解釈される。この価電子数と磁気相互作用の重要性については後に他の化合物とともに議論する。

Fig.3 Cl_b type crystal structure of $\text{Pt}_{1-x/2}\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}_{1-x/2}$ or $\text{Au}_{1-x}\text{Mn}_{1+x/2}\text{Sb}_{1+x/2}$ ($x > 0$)

Fig.4 Curie temperature and lattice parameter of $\text{Au}_{1+x}\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{1-x/2}$ as a function of x .

(2) Table 1 には多くの化合物の Mn-Mn 対の原子間距離, 磁気モーメントおよび磁気変態温度が示してある. ここで見られるように PtMnSb の Mn-Mn 対の原子間距離が PtMnSn, AuMnSb の原子間距離に比し, それぞれわずか $0.05, 0.12 \text{ \AA}$ だけ増加しているのに対して n_B はかなり大きな変化を示している. また逆に PtMnSb と NiMnSb との距離の差は $0.20 \text{ \AA}$ でかなり大きい, n_B の差は僅かである, 表からわかるように, $C1_b$ 型 PdMnTe と CuMnSb 化合物だけが反強磁性で, 他の化合物は強磁性となっているが, これら 7 つの $C1_b$ 型化合物の Mn-Mn 対の距離によってその原因を説明出来る程度の特徴ある変化は見られない. このように $C1_b$ 型化合物の Mn-Mn 対の原子間距離と n_B との間には密接な関係がみられず, しかもこの傾向は $L2_1$ 型化合物 (Heusler 型合金) の場合も同様である.

つぎに Fig. 5 には $C1_b$ 型化合物の T_c および θ_p と Mn-Mn 対の原子間距離との関係が示してある. これからわかるように, 強い強磁性を示す化合物の T_c は Mn-Mn 対の距離の増加とともにほぼ減少する傾向にある. さらに反強磁性 CuMnSb, PdMnTe および弱い強磁性である AuMnSb の θ_p は逆に Mn-Mn 対の距離の増加とともに漸次高まり, 化合物間の T_c の直線性が顕著になってきている. これらの結果によれば, Mn-Mn 対の原子間距離と磁

3. 化合物の価電子数について

まず $C1_b$ 型化合物の磁気変態温度はその構成原子の価電子数と密接な関係にあるものと思われたので Fig. 6 には既知の $C1_b$ 型化合物をはじめ従来明かにされていない Cu_2MnX , Ni_2MnX , Pd_2MnX , Co_2MnX 系 ($X=Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb$ あるいは Te) Heusler 型合金の Curie 温度, 常磁性 Curie 温度と各化合物における 1 原子当りの電子濃度 n との関係が示してある. なおここに用いた化合物の電子濃度は Table 2 の各原子当りの平均価電子数⁽²⁰⁾⁽²⁵⁾によって求めたものである. 図に示してある結果によれば, 磁気モーメントが Mn に局在^{(17)~(19)}していると思われる多くの化合物が実線に示したような曲線によってほぼ結ばれており, 価電子数が磁気相互作用に密接に関係していることが結論される. しかしこの図によれば, Mn 原子のほかに第 1 元素 Co にも磁気モーメントがあるとされている Co_2MnX 系全化合物, あるいは現在まだ明かにされていないが同じような傾向を持つと考えられる Ni_2MnX 系化合物の一部は曲線に乗っていない. このような結果からむしろこれら化合物の磁気相互作用は前者化合物の場合と明らかに異っているものと考ええる事が出来る.

さて, Mn 原子に磁気モーメントが局在していて, 離れ

Fig. 5 Relations of Curie and paramagnetic Curie temperature between Mn-Mn interatomic distances in $C1_b$ -type compounds.

() : Number of valence electron per chemical equation in the compounds.

性との関係は T_c あるいは θ_p すなわち磁気相互作用に直接影響しているものと考えられる. またこれら $C1_b$ 型化合物の化学式当りの価電子数が 6 個の場合は強磁性的な性質を示してほぼ直線に乗っているが, 5 個の PtMnSn の場合は乗らず, 一方の価電子数が 7 個の場合は反強磁性的な性質を示す直線には乗っていない. このような結果からこれら $C1_b$ 型化合物の Curie 温度は価電子数と密接な関係にあるものとみなされるので, つぎには価電子数によってデーターを整理することにする.

Fig. 6 Relations of Curie and paramagnetic Curie temperatures between electron density per atom of $C1_b$ -○ and $L2_1$ -● type compounds.

Table 2 Number of valence electron of the elements⁽²⁵⁾ used.

Element	Ni	Pd	Pt	Cu	Au	Mn	Al
Number of valence electron	0	0	0	1	1	(1) ⁽²⁰⁾	3
Element	Ga	In	Si	Ge	Sn	Sb	Te
Number of valence electron	3	3	4	4	4	5	6

た Mn 原子対間に相互作用が働くモデルとしては、Friedel⁽²⁷⁾による s 電子が d 電子に有限な時間束縛される仮想的束縛状態における s - d 相互作用およびそれを発展させた RKKY 相互作用⁽²⁸⁾が考えられる。のちに Caroli らはこの考え方に基づいて $L2_1$ 型(Heusler 型)化合物の強磁性の原因に関する理論的な研究⁽²⁰⁾⁽²⁸⁾をおこなった。この理論によるとその相互作用による T_c は

$$k_B T_c \approx \frac{25}{6\pi} E_F \sin^2 \phi^- \sum_{R \neq 0} \frac{\cos(2 k_F R + 2 \phi^-)}{(k_F R)^3}$$

として表示される。

ここに k_B は Boltzmann 定数, k_F は Fermi の波数ベクトル, E_F は Fermi エネルギー, ϕ^- は Mn の磁気モーメントによる伝導電子の散乱波の位相変化および R は Mn-Mn 対の各隣接原子間の距離である。

上式の k_F および E_F は自由電子模型⁽²⁰⁾によって求めたものである。またこの k_F , E_F における 1 原子当りの平均価電子数 n および 1 原子当りの平均体積 v はそれぞれ化学式当りの価電子数と格子定数によって決まることから Caroli らの理論は格子定数と電子濃度とが T_c と密接な関係にあることを示唆している。これはさきに述べた Mn-Mn 対の距離と磁気変態温度および価電子数と磁気変態温度が非常に密接な関係にあることと合致している。

III. 総 括

Mn 基 Cl_b 型化合物の Mn の隣接原子, Mn-Mn 対の原子間距離, および構成原子の電子濃度と磁性との関係を検討して次の結果が得られた。

(1) Cl_b 型化合物の固溶体における磁氣的相互作用は Mn の最隣接原子の位置にくる Mn の Mn-Mn 対よりも、構成原子の価電子数によって著しく影響されているものと思われる。

(2) 化学量論比の Cl_b 型化合物における大きな Mn-Mn 対の原子間距離と Curie 温度 T_c あるいは常磁性 Curie 温度 θ_p とは密接な関係にある。また NiMnSb, PtMnSb および PdMnSb など化学式当りの価電子数が 6 価の化合物は Mn-Mn 対の距離の増加とともに、 T_c は漸次減少するが、一方 CuMnSb, PdMnTe および AuMnSb など化学式当りの価電子数が 7 価の化合物は Mn-Mn 対の距離の増加とともに反強磁性から比較的弱い強磁性に変っている。

(3) 磁気モーメントが Mn に局在しているものと考えられる Cl_b 型化合物および多くの $L2_1$ 型化合物(Heusler 型合金)の 1 原子当りの平均価電子数と磁気変態温度との関係は一つの曲線によって示されるが、Mn 原子以外の他の原子にも磁気モーメントがあると考えられる化合物の場合には、この曲線から大きく外れている。

(4) 化学量論比の Cl_b 型化合物の磁氣的相互作用は Caroli らの理論で指摘されているように、Mn-Mn 対の原子間距離および構成原子の価電子数と密接な関係を有しているものと考えられる。

最後にこの研究に当り多大なる御指導を賜った東北大学名誉教授、電気磁気材料研究所長 増本 量博士ならびに考察に多くの示唆と多大なる御指導を賜った名古屋大学工学部教授 安達健五博士に対し深く感謝の意を表する。

文 献

- (1) H. Nowotny und B. Glatzl : Mh. Chem., **82**(1951), 720.
- (2) W. B. Pearson : *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys-2*, Pergamon Press Ltd., (1967), 64.
- (3) H. Nowotny und B. Glatzl : Mh. Chem., **83**(1952), 237.
- (4) L. Castelliz : Mh. Chem., **82**(1951), 1059.
- (5) F. A. Hames : J. Appl. Phys., **31**(1960), 370S.
- (6) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **34**(1970), 638; Trans. JIM, **11**(1970), 385.
- (7) K. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan, **28**(1970), 302.
- (8) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **35**(1971), 141; Trans. JIM, **12**(1971), 256.
- (9) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **36**(1972), 680; Trans. JIM, **14**(1973), 177.
- (10) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **36**(1972), 827; Trans. JIM, **14**(1973), 408.
- (11) 増本 量, 渡辺 清, 大沼繁弘 : 金属学会誌, **37**(1973), 872; Trans. JIM, **15**(1974), 135.
- (12) H. Masumoto and K. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan, **32**(1972), 281.
- (13) H. Masumoto, K. Watanabe and S. Ohnuma : J. Phys. Soc. Japan, **32**(1972), 570.
- (14) J. C. Slater : Phys. Rev., **36**(1930), 57.
- (15) C. Guillaud : Rev. Mod. Phys., **25**(1952), 605.
- (16) R. J. Elliott : *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, Plenum Press, (1972), 5.
- (17) R. H. Forster, G. B. Johnston and D. A. Wheeler : J. Phys. Chem. Solids, **29**(1968), 855; A. Szytuła, Z. Dimitrijevic, J. Todorovic, A. Kołodziejczyk, J. Szlag and A. Wanic : Phys. Status Solidi(a), **9**(1972), 97.
- (18) G. P. Felcher, J. W. Cable and M. K. Wilkinson : J. Phys. Chem. Solids, **24**(1963), 1663.
- (19) O. Heusler : Z. Metallk., **25**(1933), 274; Ann. Physik, **19**(1934), 155; A. J. Bradley and J. W. Rodgers : Proc. Roy. Soc., (London), **144 A**(1934), 340; P. J. Webster and R. S. Tebble : Phil. Mag., **16**(1967), 347.
- (20) B. Caroli and A. Blandin : J. Phys. Chem. Solids, **27**(1966), 503.
- (21) D. J. W. Geldart and P. Ganguly : Phys. Rev. B, **1**(1970), 3101; E. Daniel : Solid State Communication, **9**(1971), 1359.
- (22) K. Endo : J. Phys. Soc. Japan, **29**(1970), 643.
- (23) K. Endo, T. Ohoyama and R. Kimura : J. Phys. Soc. Japan, **25**(1968), 907.
- (24) D. P. Oxley, R. S. Tebble and K. C. Williams : J. Appl. Phys., **34**(1963), 1362.
- (25) 美馬源次郎 : 金属組織学, 朝倉書店, (1960), 600.
- (26) M. A. Ruderman and C. Kittel : Phys. Rev., **99**(1954), 99; T. Kasuya : Prog. Theor. Phys. (Kyoto), **16**(1956), 45; K. Yoshida : Phys. Rev., **106**(1957), 893.
- (27) J. Friedel : Can. J. Phys., **34**(1956), 1190; Nuovo, Cimento, Supplement, **7**(1958), 287; A. Blandin and J. Friedel : J. Phys. Radium, **20**(1959), 160.
- (28) B. Caroli : J. Phys. Chem. Solid, **28**(1967), 1427.